



TIETO- JA SÄHKÖTEKNIIKAN TIEDEKUNTA
ELEKTRONIIKAN JA TIETOLIIKENNETEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

KANDIDAATINTYÖ

PZT-OHUTKALVON KARAKTERISOINTI ATOMIVOIMAMIKROSKOPIALLA

Tekijä

Aleksi Maanselkä

Ohjaaja

Jani Peräntie

2021

Maanselkä A. (2021) PZT-ohutkalvon karakterisointi atomivoimamikroskopialla. Oulun yliopisto, tieto- ja sähkötekniikan tiedekunta, elektroniikan ja tietoliikennetekniikan tutkinto-ohjelma. Kandidaatintyö, 25 s.

TIIVISTELMÄ

Tämän työn tarkoitus oli PZT- ($\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$) ohutkalvon pietso- ja ferrosähköisten ominaisuuksien karakterisointi atomivoimamikroskopialla. PZT on yksi käytetyimmistä pietsosähköisistä keraameista sen erinomaisten ominaisuuksien takia, ja jotta materiaalia voidaan kehittää yhä paremmaksi, tarvitaan tarkkoja mittausvälineitä.

Pietsovastemikroskopia on yksi atomivoimamikroskopiasta haarautunut sovellus, jonka avulla pystytään mittaamaan materiaalin pinnan topografian lisäksi sen pietso- ja ferrosähköisyyttä. Työssä käytettiin Bruker MultiMode 8-HR-atomivoimamikroskooppia PZT-näytteen pietsosähköisen vasteen sekä domeenien polarisaation suunnan ja kääntymisen määrittämisessä. Samalla ohutkalvon pinnanmuodosta otettiin kuva, josta voitiin analysoida pinnankarheuden arvoja.

Pietsovasteen amplitudi- ja vaihekuvista pystyttiin selvittämään, että suurin osa näytteen ferrosähköisistä domeeneista oli pystysuuntaan polarisoituneita *c*-domeeneita. Paikallisista mittauksista todettiin näytteen ferrosähköisyys hystereesikuvaajien avulla. Lopuksi demonstroitiin polarisaation kääntämistä ferrosähköisellä litografialla, ja havaittiin, että ohutkalvon *c*-domeenit olivat alkuperäisesti polarisoituneet pintaan päin.

Avainsanat: PZT, ohutkalvo, pietsosähköisyys, ferrosähköisyys, domeeni, perovskiitti, atomivoimamikroskopia, pietsovastemikroskopia

Maanselkä A. (2021) Characterization of a PZT thin film by atomic force microscopy.
University of Oulu, Degree Programme in Electronics and Communications Engineering.
Bachelor's Thesis, 25 p.

ABSTRACT

The purpose of this work was to characterize the piezoelectric and ferroelectric properties of a PZT ($\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$) thin film by atomic force microscopy. PZT is one of the most widely used piezoelectric ceramics due to its excellent properties but accurate measurement techniques are needed to develop the material even more.

Piezoresponse force microscopy is an application of atomic force microscopy which can image, in addition to the topography of the sample's surface, its piezoelectric and ferroelectric behavior. A Bruker MultiMode 8-HR atomic force microscope was used to determine the piezoelectric deformation, orientation, and switching of the PZT sample's ferroelectric domains. A topography image of the thin film was also taken from which surface roughness could be analyzed.

Amplitude and phase images of the piezoresponse showed that most of the ferroelectric domains in the sample were upwardly polarized *c*-domains. Hysteresis loops obtained from local PFM measurements displayed the ferroelectric behavior of the sample. Lastly, switching of polarization was demonstrated by ferroelectric lithography, and it was found that the *c*-domains were originally polarized towards the surface.

Key words: PZT, thin film, piezoelectricity, ferroelectricity, domain, perovskite, atomic force microscopy, piezoresponse force microscopy

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

ALKULAUSE

LYHENTEIDEN JA MERKKIEN SELITYKSET

1	JOHDANTO	7
2	PIETSO- JA FERROSÄHKÖISET OHUTKALVOT	8
	2.1 Piettosähköisyys	8
	2.2 Ferrosähköisyys	10
	2.3 PZT-ohutkalvot	11
3	ATOMIVOIMAMIKROSKOPIA	14
	3.1 Pietsovastemikroskopia	15
4	MITTAUSJÄRJESTELYT	18
	4.1 Mitattava näyte	18
	4.2 Mittauslaitteet ja -asetukset	18
5	MITTAUSTULOKSET JA ANALYSOINTI	20
	5.1 Pinnan topografia	20
	5.2 Pietso- ja ferrosähköiset mittaukset	20
	5.3 Ferrosähköinen litografia	23
6	YHTEENVETO JA POHDINTA	24
7	LÄHDELUETTELO	25

ALKULAUSE

Tämä kandidaatintyö on tehty osana elektroniikan ja tietoliikennetekniikan tutkinto-ohjelman kandidaatintutkintoa. Haluan kiittää perhettäni tuesta työn aikana ja erityisesti työni ohjaajaa Jani Peräntietä avusta työn mittaus- ja kirjoitusvaiheissa. Mikroelektroniikan tutkimusyksikössä tehty tekninen osuus onnistui pandemiarajoitusten puitteissa sujuvasti ja turvallisesti, mistä voin kiittää Janin lisäksi yliopiston muutakin henkilökuntaa.

Oulussa, toukokuussa 2021

Aleksi Maanselkä

LYHENTEIDEN JA MERKKIEN SELITYKSET

AC	Vaihtovirta
AFM	Atomivoimamikroskopia (Atomic force microscopy)
DC	Tasavirta
MPB	Morfotrooppinen faasiraja (Morphotropic phase boundary)
PFM	Pietsovastemikroskopia (Piezoresponse force microscopy)
PZT	Lyijysirkonaattititanaatti (Lead zirconate titanate)
SPM	Skannausanturimikroskopia (Scanning probe microscopy)
XRD	Röntgendiffraktio (X-ray diffraction)
D	Sähkövuon tiheys
d	Pietsosähköinen kerroin
d_{ij}	Pietsosähköisen tensorin komponentti matriisinotaatiossa ($i = 1-3$ ja $j = 1-6$)
E	Sähkökenttä
E_c	Koersiivisähkökenttä
k	Kytkeytymiskerroin
P_r	Jäännöspolarisaatio
P_s	Saturaatiopolarisaatio
S	Mekaaninen jännitys
T	Mekaaninen rasitus
T_c	Curie-piste

1 JOHDANTO

Pietsosähköiset materiaalit mahdollistavat suoran muunnoksen mekaanisen ja sähköisen energian välillä. Tätä ominaisuutta hyödynnetään useissa eri sovelluksissa, kuten jännitelähteissä, energiankorjuulaitteissa, sensoreissa, oskillaattoreissa ja SAW-suodattimissa. Monet kiteiset materiaalit käyttäytyvät pietsosähköisesti, mutta niistä vain muutamilla tämä ilmiö on tarpeeksi voimakas, jotta sitä voitaisiin hyödyntää käytännössä. Tässä työssä tutkittava näyte, lyijysirkonaattititanaatti ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$) tai lyhyemmin PZT, on yksi käytetyimmistä pietsosähköisistä keraameista sen erinomaisten ominaisuuksien vuoksi. [1, 2]

Perovskiittirakenteinen PZT on myös ferrosähköinen, sillä tietyllä lämpötila-alueella materiaalissa on spontaanin polarisaatio, joka voidaan kääntää sähkökentän avulla. Ferrosähköisyyttä voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi haihtumattomien muistien (FeRAM) ja varaktoreiden valmistuksessa, mutta merkittävimmät ominaisuudet, jotka ferrosähköisyyden myötä syntyvät, ovat suuri permittiivisyyden arvo ja voimakas pietsosähköisyys. [2]

PZT:n kaltaisten pietso- ja ferrosähköisten materiaalien etuna on, että niistä voidaan valmistaa hyvin pienikokoisia ja ohuita kalvoja erilaisilla kasvatustekniikoilla. Jotta yhä kutistuvia komponentteja voidaan hyödyntää erilaisissa sovelluksissa, pitää materiaalien ominaisuuksien karakterisointia varten kehittää tarkkoja ja luotettavia mittausvälineitä. Atomivoimamikroskopia on menetelmä, jossa muutaman nanometrin paksuisella neulan kärjellä pystytään tutkimaan materiaalin pinnan ominaisuuksia tarkalla resoluutiolla. Tutkittavasta näytteestä voidaan ottaa kuvia muutaman mikrometrin kokoiselta alueelta tai paikallisesti vain yhdestä kohtaa näytettä. Tätä tekniikkaa on jalostettu useaan eri käyttötarkoitukseen, ja yksi niistä on pietso- ja ferrosähköisten ilmiöiden tutkimiseen kykenevä pietsovastemikroskopia. Tässä työssä käydään läpi, miten tämä menetelmä toimii, ja kuinka sen avulla voidaan tutkia ohutkalvon pietsosähköistä käyttäytymistä. [3, 4]

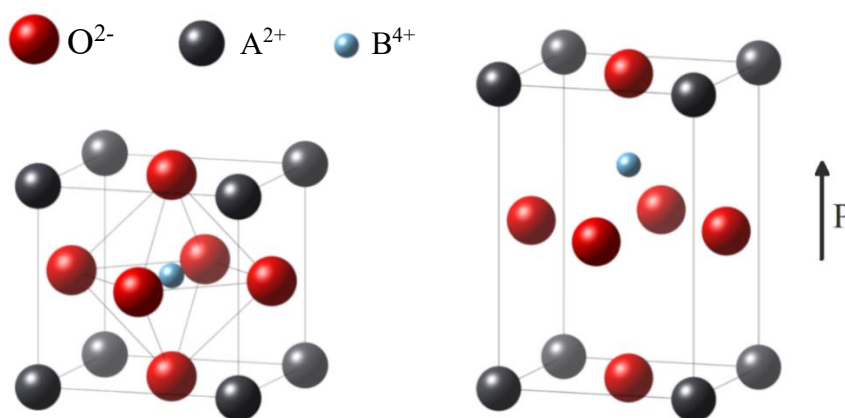
Työn tarkoituksena on karakterisoida PZT-ohutkalvon pinnan topografian lisäksi sen sähköisiä ominaisuuksia, kuten pietsosähköisen liikkeen suuntaa ja voimakkuutta sekä ferrosähköisten domeenien polarisaatiota. Kappaleessa 2.3 esitetään millaiseen rakenteeseen tetragoninen PZT-kalvo voi muodostua, mikä auttaa mikroskooppikuvien tulkitsemisessa. Mittaustuloksista nähtiin, että suurin osa ohutkalvon domeeneista paljastui pystysuuntaan polarisoituneiksi *c*-domeeneiksi. Paikallisten mittausten avulla pietsovasteesta muodostettiin hystereesikuvaajia, jotka osoittivat ferrosähköiselle materiaalille tyypillistä polarisaation kääntymistä. Viimeisenä näytetään, kuinka näytteen pinnalle voidaan ”kirjoittaa” ferrosähköisen litografian avulla. Polarisaation kääntämiseen vaadittu negatiivinen jännite paljasti, että *c*-domeenien alkuperäinen suunta oli näytteen pintaan päin.

2 PIETSO- JA FERROSÄHKÖISET OHUTKALVOT

2.1 Pietsosähköisyys

Pietsosähköisyys on materiaalin kyky luoda sähköinen varaus, kun se on mekaanisen jännityksen alaisena. Jacques ja Pierre Curie havaitsivat ilmiön vuonna 1880, ja pian tämän jälkeen huomattiin, että tällaiset materiaalit omaavat myös käänteisen efektin. Pietsosähköisyyden käänteisessä ilmiössä materiaali muuttaa muotoaan suhteessa siihen muodostettuun sähkökenttään. Sana ”pietso” on johdettu kreikan kielen sanasta ”piezein”, joka tarkoittaa puristaa tai painaa. [1]

Materiaalin pietsosähköisyys edellyttää, että sen kiderakenteeseen on mahdollista indusoida sähköinen dipolimomentti ja tämän takia, esimerkiksi symmetriakeskuksen omaavat kiteet eivät voi olla pietsosähköisiä. Tärkeimmillä pietsosähköisillä materiaaleilla on perovskiittirakenne, jonka kemiallinen kaava yleisessä muodossa on ABO_3 . Sitä voidaan kuvailla Kuvan 1 a) esittämällä rakenteella, jossa yksinkertaisessa kuutiollisessa yksikkökopissa on suuret kationit (A^{2+}) kulmissa, pienempi kationi (B^{4+}) kuution keskellä ja happi-ioneja (O^{2-}) tahkojen keskellä. Tietyssä lämpötilassa kuutiorakenne voi venyä, esimerkiksi pitkittäissuunnassa Kuvan 1 b) mukaisesti, jolloin yksikkökopin ionien positiiviset ja negatiiviset varaukset ovat jakautuneet epätasaisesti. Tämä mahdollistaa sähköisen dipolin muodostumisen ja rakenteen polarisoitumisen venymissuunnassa. Tällaista kiderakennetta kutsutaan tetragoniseksi rakenteeksi. Ilmiötä on liioiteltu selvyiden vuoksi, sillä todellisuudessa rakenne venyy vain hyvin vähän (muutamia prosentteja). [1, 5]



Kuva 1. Perovskiittirakenteen yksikkökoppi a) kuutiollisessa ja b) tetragonisessa muodossa. Tetragonisen rakenteen vieressä oleva nuoli kertoo dipolin polarisaation suunnan.

Pietsosähköisissä materiaaleissa dipolien ei tarvitse välttämättä muodostua yksikkökoppitasolla. Esimerkiksi kvartsissa olevat varaukset kompensoivat aina toisensa ja nettodipolimomentti syntyy vasta, kun materiaali on paineen alaisena. Tämä erottaa pietsosähköisyyden ferrosähköisyydestä, joka edellyttää pysyvien dipolien muodostumisen, kuten tetragonisen rakenteen tapauksessa. [1]

Pietsosähköisen ilmiön omaavat materiaalit soveltuvat mainosti muuntimiksi sähköisen ja mekaanisen energian välillä. Niiden vasteaika on nopea ja siirtymät ovat tarkkoja, mutta käytännössä pietsosähköiset laitteet rajoittuvat vain pienen mekaanisen siirtymän sovelluksiin. Yksi tärkeimmistä pietsosähköisen ilmiön vahvuuden mitoista on sähkömekaaninen

kytkentäkerroin k , joka kertoo tehokkuuden, jolla sähköinen energia voidaan muuntaa mekaaniseksi energiaksi ja päinvastoin. Sähkömekaaninen kytkentäkerroin esitetään muodossa

$$k^2 = \frac{\text{tuotettu mekaaninen energia}}{\text{syötetty sähköenergia}} = \frac{\text{tuotettu sähköenergia}}{\text{syötetty mekaaninen energia}}. \quad (1)$$

Koska muunnos ei voi olla koskaan häviötön, kerroin on aina pienempi kuin 1.

Pietsosähköisessä ilmiössä mekaanisen jännityksen T ja siitä syntyvän sähkövuon tiheyden D välinen muutos on lineaarinen, ja se voidaan esittää muodossa

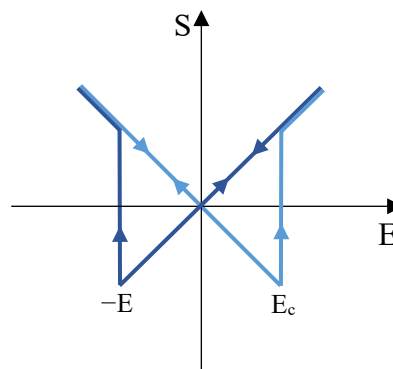
$$D_i = d_{ij} \cdot T_j. \quad (2)$$

Vastaavasti käänteisessä pietsosähköisessä ilmiössä sähkökenttä E luo venymän S , joka muuttaa materiaalin muotoa. Venymän ja sähkökentän lineaarinen suhde kirjoitetaan muodossa

$$S_j = d_{ij} \cdot E_i. \quad (3)$$

Kummassakin yhtälössä esiintyvä kerroin d on niin sanottu pietsosähköinen kerroin, joka on termodynaamisesti identtinen suorassa ja käänteisessä ilmiössä. Kerroin on kolmannen asteen tensori, ja se esitetään muodossa d_{ij} , jossa otetaan huomioon materiaaliin syötetyn energian ja siitä syntyvän vasteen suunnat. Erilaisia venymä- ja leikkauskomponentteja on yhteensä 18, ja niiden alaindeksit ovat välillä 11–36. Esimerkiksi tetragonisen rakenteen pitkittäiselle pietsosähköiselle kertoimelle käytetään merkintää d_{33} , jossa pitkittäissuuntaan asetettu sähkökenttä (E_3) saa aikaan pitkittäissuuntaisen venymän (S_3). [1, 6]

Kuvassa 2 on esitetty kertoimen d_{33} mukainen ideaalinen vaste, jossa venymä S_3 on esitetty sähkökentän E_3 funktiona. Venymän hystereesinen liike johtuu materiaalin ferrosähköisyydestä, josta kerrotaan tarkemmin seuraavassa luvussa. Pienillä sähkökentän arvoilla materiaalin venyminen ja kutistuminen muuttuvat lineaarisesti, mutta alkuperäisen polarisaation suunnasta riippuen arvon E_c tai $-E_c$ jälkeen venymä kasvaa nopeasti. Tarpeeksi voimakkaalla sähkökentällä pystytään siis kääntämään materiaalin polarisaation suunta, jolloin myös venymän suunnassa tapahtuu jyrkkä muutos. Ilmiö toistuu akselin molemmilla puolilla ja muodostuu niin sanottu ”perhoskäyrä”. Pietsosähköisiä materiaaleja hyödyntävissä sovelluksissa tällaista käyttäytymistä halutaan kuitenkin välttää, joten lineaarisen ja ennustettavan toiminnan kannalta pitää käyttää tarpeeksi pieniä sähkökentän arvoja. Ei-ferrosähköisten materiaalien polarisaatiota ei voida pysyvästi kääntää, joten hystereesiä ei synny.

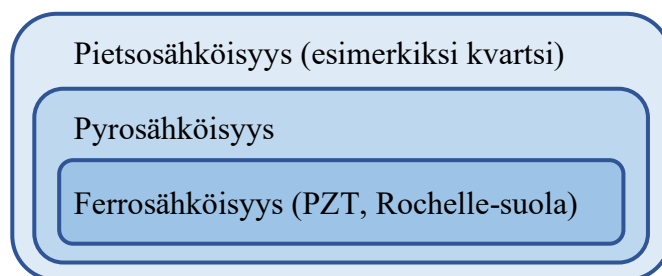


Kuva 2. Pietsosähköisen kertoimen d_{33} mukainen ideaalinen ”perhoskäyrä”. Todellisuudessa koersiivikentän kohdalla tapahtuva muutos ei ole yhtä jyrkkä (mukailtu lähteestä [7]).

2.2 Ferrosähköisyys

Kun sähkökenttä kytketään suurimpaan osaan eristeistä, niissä olevat varaukset järjestäytyvät kentän suuntaisiksi sähköisiksi dipoleiksi ja aine polarisoituu. Jos materiaali on parasähköinen, syntynyt polarisaatio häviää sähkökentän poistamisen jälkeen. Ferrosähköiset materiaalit ovat puolestaan kiteitä, jotka ovat luonnostaan polarisoituneet tietyssä lämpötilassa. Tämä johtuu atomien järjestäytymisestä yksikkökoppeihin, jotka ovat pysyviä dipoleita. Tärkein ferrosähköisyyden ominaisuus on, että pysyvä polarisaatio voidaan kääntää sähkökentän avulla. Pitää huomioida, että dipolin olemassaolo ei yksinään takaa, että polarisaatio voidaan kääntää, sillä on olemassa rakenteita, joilla tämä ei ole mahdollista (pelkkä pyrosähköisyys).

Ilmiö löydettiin ensimmäistä kertaa vuonna 1920 yksikiteisessä Rochelle-suolassa. Termi on lainattu ferromagnetismista, vaikka ilmiöt ovat pohjimmiltaan erilaiset, eikä suurin osa ferrosähköisistä materiaaleista sisällä rautaa. Niillä on kuitenkin hyvin samantyyppisiä ominaisuuksia, kuten spontaaninen dipolin muodostuminen, Curie-piste ja hystereesikäyttäytyminen. Pietso-, pyro-, ja ferrosähköisyyden välinen yhteys toisiinsa on esitetty Kuvassa 3. [1, 6]

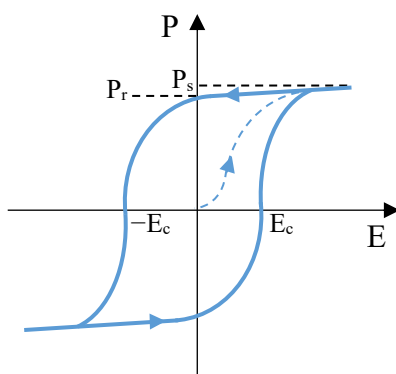


Kuva 3. Pietso-, pyro- ja ferrosähköisyyden yhteys toisiinsa. Jos materiaali on ferrosähköinen, se on yksikkökoppitasolla myös pietso- ja pyrosähköinen.

Useimmilla kiteisillä aineilla on lämpötilasta riippuvia faaseja, joilla on erilaiset ominaisuudet. Materiaalin kiderakenteen symmetrisyys voi muuttua faasien välillä, ja ferrosähköisyys edellyttää, että kiderakenne on polarisoitunut. Lämpötila, jonka alapuolelle materiaali pitää tuoda, jotta sen faasista tulee ferrosähköinen, on Curie-piste. Kuvassa 1 b) esitetty tetragoninen rakenne on esimerkki yhdestä Curie-pisteen alapuolella esiintyvistä hilan ionien järjestymisestä, missä positiivisesti varatun B^{4+} -kationin ja negatiivisesti varattujen O^{2-} -ionien siirtymät hilan symmetriakeskipisteestä aiheuttavat varauksien epätasaisuuden yksikkökopissa. Kun tällaiset pysyvät dipolit ryhmittyvät suuremmiksi samaan suuntaan polarisoituneiksi rakenteiksi, niitä kutsutaan ferrosähköisiksi domeeneiksi.

Monikiteisen materiaalin rakeet ovat polarisoituneet luonnostaan satunnaisesti eri suuntiin, jolloin materiaalin nettopolarisaatio on makrotasolla nolla. Tämän seurauksena materiaali menettää makrotasolla myös pietzosähköisyytensä, sillä rakeiden domeenit eivät voi liikkua samansuuntaisesti. Ferrosähköisyyden ansiosta domeenit voidaan kuitenkin "poolata" eli kääntää yhdensuuntaisiksi tuomalla materiaaliin tarpeeksi voimakas sähkökenttä. Domeenien polarisaatio pyrkii siis kääntymään sähkökentän suuntaiseksi, jolloin materiaalin pietzosähköisestä vasteesta tulee voimakkaampi. Poolausta kuitenkin vastustavat erilaiset tekijät, kuten rakeiden väliset jännitykset ja domeenien välissä olevat domeeniseinämät, eikä polarisaatio ole yhtä täydellinen, kuin yksikiteisessä materiaalissa. Yksikiteisessä, epitaksiaalisesti valmistetuissa ohutkalvoissa, yhtenäinen polarisaatio voidaan saavuttaa kasvattamalla kiderakenteen domeenit samansuuntaisiksi pohjasubstraatin avulla, jolloin poolausta ei välttämättä tarvita. [1, 5, 6]

Poolattu ferrosähköinen materiaali vastustaa polarisaation kääntymistä päinvastaiseen suuntaan kiderakenteesta riippumatta, ja tämä vastustuskyky näkyy sen hystereesisessä käyttäytymisessä. Sitä voidaan esittää Kuvan 4 mukaisella käyrällä, jossa polarisaatio on sähkökentän funktiona. Kun ulkoista sähkökenttää kasvatetaan, polarisoimattoman materiaalin domeenit alkavat orientoitua sähkökentän suuntaiseksi ja polarisaatio P alkaa kasvamaan (Kuvan 4 katkoviiva). Tietyn pisteen jälkeen polarisaation kasvu hidastuu ja muuttuu lineaariseksi, mistä materiaalin saturaatiopolarisaatio (P_s) voidaan ekstrapoloida polarisaatioakselille. Kun kenttä lasketaan takaisin nolleen, osa domeeneista voi orientoitua takaisin alkuperäisiin suuntiinsa mutta enemmistö pysyy sähkökentän suuntaisena, ja materiaaliin jää jäännöspolarisaatio P_r . Jotta materiaalin makroskooppinen polarisaatio saadaan poistettua kokonaan, pitää sähkökenttää muuttaa päinvastaiseen suuntaan arvoon $-E_c$, jota kutsutaan koersiivisähkökentäksi (tai koersiivijännitteeksi). Polarisaation suunta voidaan muuttaa käänteiseksi kasvattamalla negatiivista kenttää edelleen, jolloin se saturoituu lopulta samantapaisesti, kuin positiivisessa sähkökentässä. [8]



Kuva 4. Tyypillinen ferrosähköinen hystereesikäyrä, jossa materiaalin polarisaatio on esitettyinä sähkökentän funktiona (mukailtu lähteestä [7]).

Polarisaation muutoksen jyrkkyys vaihtelee materiaalien välillä ja etenkin yksikiteisillä rakenteilla hystereesisilmukka on suorakulmaisempi. Jäännöspolarisaation arvo riippuu lämpötilasta, ja mitä lähempänä Curie-pistettä ollaan, sitä pienempi polarisaatio materiaaliin jää. Hystereesisilmukan sisälle muodostuva pinta-ala ilmaisee dipolien kääntämiseen tarvittavan energiamäärän, joka lopulta säteilee näytteestä lämpönä. [1, 5]

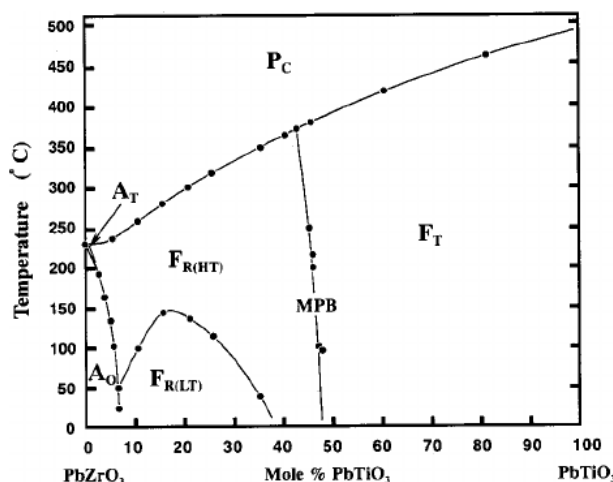
Hystereesikäyriä ei kuitenkaan pidä käyttää ainoana välineenä materiaalin ferrosähköisyyden varmistamisessa. Muita menetelmiä, kuten pietsosähköisyyden ja virtajännitekuvaajien mittaamista, suositellaan havainnollistamaan domeenien kääntymistä, sillä useat tekijät voivat vääristää hystereesin muotoa [9]. On tärkeää pystyä ottamaan huomioon mittaustuloksiin vaikuttavat tekijät, sillä jopa banaaneista voidaan mitata hystereesiä muistuttavia kuvaajia [10].

2.3 PZT-ohutkalvot

PZT:llä ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$) on luvussa 2.1 esitelty perovskiittirakenne, jossa A-kationien kohdalla on Pb^{2+} -ioni ja B-kationin kohdalla joko Zr^{4+} - tai Ti^{4+} -ioni. Kaavassa oleva x on zirkoniumin ja titaaniin välinen suhde materiaalin koostumuksessa, mikä voi olla nollan ja yhden välillä. PZT:n ominaisuudet riippuvat enimmäkseen tästä suhteesta. Ominaisuuksiin vaikuttaa myös

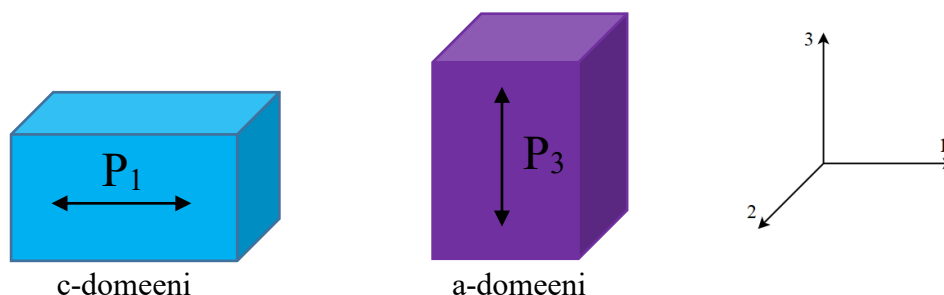
ohutkalvon valmistustapa, jolla voidaan vaikuttaa esimerkiksi sen kiderakenteen suuntaan ja epitaksiaaliseen kasvuun. [11]

Kuvassa 5 on esitetty PZT:n faasidiagrammi, jossa vaaka-akselilla oleva Zr^{4+} ja Ti^{4+} kationien suhde on esitetty eri lämpötiloissa. Kuvan yläosassa Curie-pisteen yläpuolella oleva faasi on kuutiollinen (P_C), joten siihen ei voi muodostua pysyviä dipoleita. Matalammissa lämpötiloissa faasin rakenteella ei ole symmetriakeskusta, jolloin yksikkökopit ovat polarisoituneet, mahdollistaen pietso- ja ferrosähköisyyden. Curie-pisteen alapuolella faasin määrittää enimmäkseen kationien suhde. Diagrammin titaaniolosassa rakenne on tetragoninen (F_T) ja zirkoniumosassa enimmäkseen romboedrinen ($F_{R(HT)}$ tai $F_{R(LT)}$). Näiden faasien välissä on morfotrooppinen faasiraja (MPB), jonka läheisyydessä olevat keraamit ovat mielenkiintoisia erinomaisten piezo- ja ferrosähköisten ominaisuuksien takia. Suurilla zirkoniumkonsentraatioilla rakenne on ortorombinen ja antiferrosähköinen. [1, 2]



Kuva 5. $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ faasidiagrammi (uudelleenjulkaistu luvalla lähteestä [1] © 1971 Academic Press Inc.).

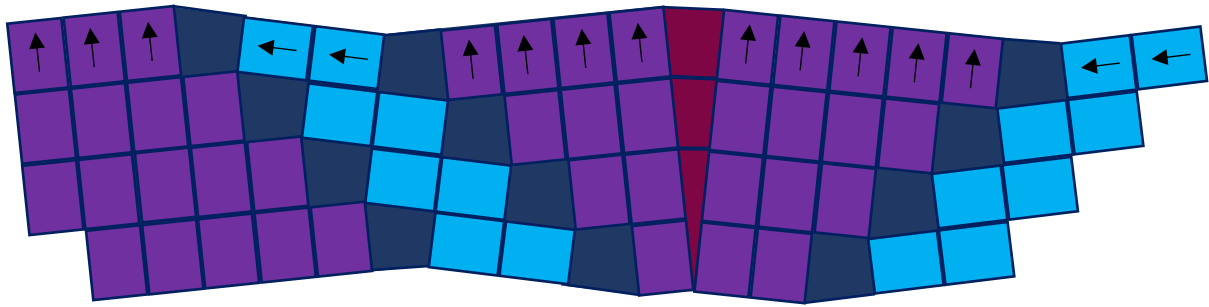
Tässä työssä käytettävän materiaalin koostumus on $PbZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$, ja sitä myötä sen faasi on tetragoninen, joten tarkastellaan tarkemmin tetragonisen kiderakenteen muodostumista ohutkalvossa. Tetragoninen kiderakenne saa PZT-ohutkalvon domeenit järjestäytymään yleensä kolmeen eri suuntaan, joista kaksi on esitetty Kuvassa 6. Domeeni, joka on polarisoitunut kohtisuorasti kalvon pintaa vasten, on venynyt kidesuunnassa $[001]$ ja kaventunut kidesuunnassa $[100]/[010]$. Tällaista domeenia kutsutaan *c*-domeeniksi. Kidesuuntiin $[100]$ ja $[010]$ venyneet domeenit ovat vastaavasti *a*- ja *b*-domeenit. Domeenien polarisaation suunta voi olla kuvassa esitettyjen nuolien mukaisesti jompaankumpaan venymisakselin suuntaan, jolloin polarisaatiosuuntia on yhteensä kuusi.



Kuva 6. Tetragonisen kiderakenteen domeenien polarisaatiosuuntia. Kuvassa ei ole esitetty 2-suuntaan venynyttä *b*-domeenin yksikkökoppia.

Epitaksiaalisesti valmistetun PZT-ohutkalvon domeenien järjestäytyminen riippuu useasta tekijästä, kuten käytetystä substraatista ja sen kidesuunnasta sekä valmistuslämpötilasta ja kalvon paksuudesta. Ohutkalvon valmistusvaiheen ja sen jälkeisen jäähtymisen aikana kuutiollisessa faasissa olevat yksikkökopit kokevat mekaanista jännitystä substraatin ja PZT:n hilavakioiden ja lämpölaajenemiskertoimien välisten erojen takia. Tämä jännitys vaikuttaa lopulta tetragonisten domeenien järjestymiseen, kun kalvon lämpötila laskee Curie-pisteen alapuolelle. [11, 12]

Kuvassa 7 on esitetty yksi mahdollisuus, miten tetragoniset domeenit ovat voineet järjestäytyä PZT-kalvossa erilaisten jännitteiden takia. Kuvan c - ja a -domeenit ovat kallistuneet toisiaan vasten yhtenäisen kalvon muodostumiseksi, ja niiden välissä on domeeniseinämät. Kalvossa esiintyy myös syvyysuuntaan venyneitä b -domeeneita, jotka kallistuisivat samalla tavalla, mutta niitä ei ole piirretty selkeyden vuoksi. Kuvan keskiosassa on esitetty tapaus, jossa eri suuntiin kallistuneet c -domeenit muodostavat alueen, jossa domeenit ovat rasiuksen alaisena. Ohutkalvon rakenne ei ole yhtä säännöllinen sen koko paksuudeltaan, sillä yksikkökoppien täytyy olla hieman vääristyneitä lähempänä pohjaa, jotta rakenne olisi yhtenäinen substraatin kanssa. Taas pitää huomata, että yksikkökoppien dimensioita on liioiteltu selvyyden vuoksi. [11]



Kuva 7. Visualisointi violettien c - ja turkoosien a -domeenien kallistumisesta ferrosähköisessä tetragonisessa ohutkalvossa (mukailtu lähteestä [11]).

Pietsosähköisen tensorin eri komponentit d_{ij} voivat kiderakenteen symmetrian myötä yksinkertaistua, ja poolatun tetragonisen PZT:n tapauksessa yhtälöstä 3 muodostettu käänteisen pietsosähköisen ilmiön yhtälö tensoreiden matriisinotaatiolla on

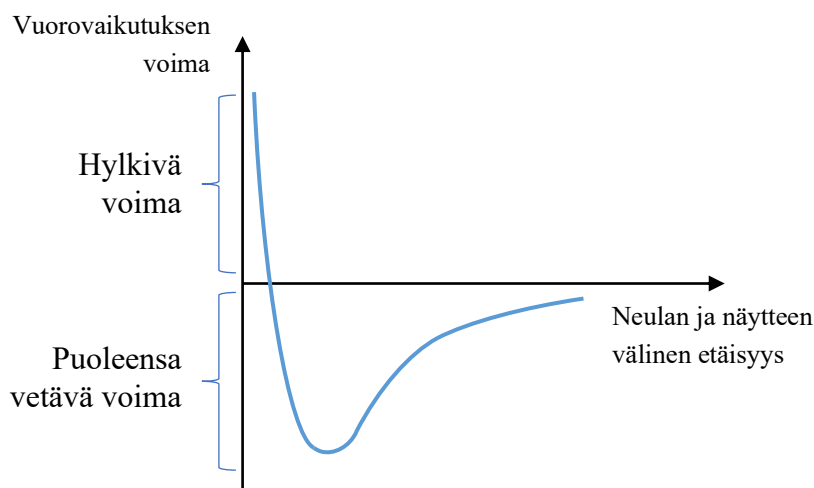
$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Komponentteja on nyt siis kolme, ja niiden mukaista pietsosähköistä aktiivisuutta voidaan mitata erilaisilla menetelmillä. Yksi menetelmistä on tässä työssä käytetty atomivoimamikroskopia.

3 ATOMIVOIMAMIKROSKOPIA

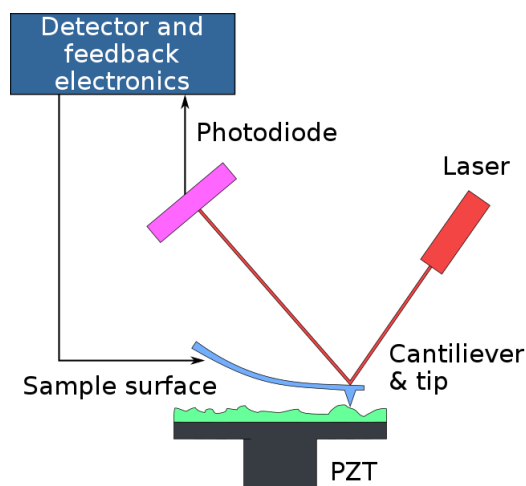
Skannausanturimikroskopia (*eng. scanning probe microscopy, SPM*) on yleinen termi mikroskoopeille, joilla voidaan tutkia materiaalin pinnan erilaisia ominaisuuksia teräväkärkisen neulan avulla. Ensimmäinen versio tällaisista mikroskoopeista kehitettiin 1980-luvun alussa ja sillä pystyttiin mittaamaan sähköä johtavan materiaalin pinnan topografiaa atomimittakaavalla. Atomivoimamikroskopia (*eng. atomic force microscopy, AFM*) kehitettiin myöhemmin vuonna 1986, ja sen etu aikaisempaan tekniikkaan verrattuna on, että sillä pystytään mittaamaan myös sähköä eristäviä materiaaleja. [3, 13]

AFM:n toiminta perustuu atomien välisten hylkivien ja puoleensa vetävien voimien hyödyntämiseen. Näiden vuorovaikutusten suuruus on hyvin pieni, joten mittausvälineenä käytetään pientä teräväkärkistä neulaa, jota ohjataan hyvin tarkalla skannerilla. Yleisesti piistä valmistettu, muutaman nanometrin paksuisen kärjen omaava neula on kiinnitetty suurempikokoiseen substraattiin ulokepalkilla. Kun neulaa kuljetetaan tutkittavan näytteen pintaa pitkin, se kokee erisuuruisia voimia riippuen sen etäisyydestä pintaan nähden Kuvan 8 esittämällä tavalla. Nämä voimat saavat neulan ja sitä kannattelevan ulokepalkin taipumaan, jota mittaamalla pinnan topografia pystytään määrittämään.



Kuva 8. Yleinen kuvaus voimista neulan ja näytteen pinnan välillä niiden välisen etäisyyden funktiona. Neulan lähestyessä näytettä voimat ovat puoleensa vetäviä mutta etäisyyden ollessa tarpeeksi pieni atomien elektronipilvet alkavat hylkimään toisiaan. Nämä voimat saavat neulaa kannattelevan ulokepalkin taipumaan (mukailtu lähteestä [3]).

Yleisin tapa selvittää ulokepalkin asento on suunnata siihen lasersäde (Kuva 9). Palkkiin kohdistettu säde heijastetaan fotodetektoriin, ja riippuen ulokepalkin taipumismäärästä ja -suunnasta, detektoriin saapuvan säteen tulokulma muuttuu. Tämä signaali voidaan lopulta muuntaa kaksi- tai kolmiulotteiseksi kuvaksi materiaalin topografiasta, ja pinnanmuodoissa voidaan havaita jopa alle Ångströmin kokoisia muutoksia. Jotta neulan ja näytteen välinen etäisyys pysyisi samana, käytetään takaisinkytkentäsilmuksia, joka koko ajan vertaa detektorille saapuvaa signaalia ja sille asetettua asetusarvoa keskenään ja korjaa skanneria korkeussuunnassa. Detektorin ja asetusarvon välistä erotusta voidaan skaalata halutulla kertoimella, joka vaikuttaa korjausliikkeen suuruuteen. [4]



Kuva 9. Atomivoimamikroskopian toimintaperiaate (Public domain -kuva lähteestä [14]).

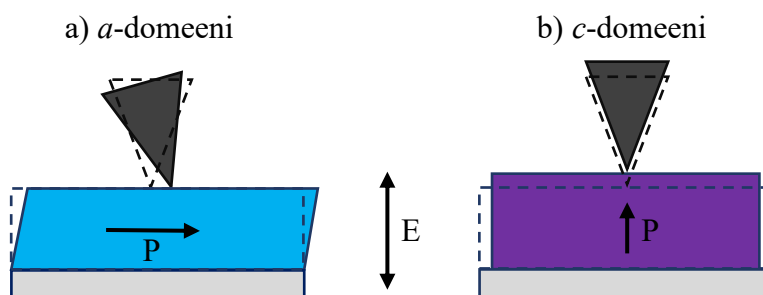
AFM:n neulalla voidaan tutkia materiaalin pintaa erilaisilla tavoilla, joilla kullakin on omat etunsa ja haittansa. Tässä työssä käytetty tapa topografian mittaamiseen on niin sanottu ”kontaktimoodi” (eng. *Contact mode*), jossa neula on alituksessa kosketuksessa pinnan kanssa. Tämä tekniikka on nopein, ja sillä pystytään myös saavuttamaan atomitasen erottelukyky. Kontaktissa oleva neula voi kuitenkin helposti vaurioittaa herkkää tai pehmeää näytettä, ja esimerkiksi pinnalla oleva neste vääristää kuvaa kapillaari-ilmiön takia. Alituinen kosketus näytteen kanssa on huono myös neulan kunnon kannalta. Toinen yleinen skannaustapa on neulan naputtaminen näytteen pintaa vasten. Tämä tekniikka ei vaurioita näytettä juuri ollenkaan ja sitä voidaan käyttää myös nesteissä, mutta se on rajoittunut sähköisten ilmiöiden mittaamisen suhteen. [4]

Vaikka AFM kehitettiin alun perin mittaamaan vain pinnan topografiaa, on sen avulla kehitetty menetelmiä, joilla voidaan tutkia monia muitakin pinnan ominaisuuksia. Yksi tällainen menetelmä on pietsovastemikroskopia.

3.1 Pietsovastemikroskopia

Pietsovastemikroskopia (eng. *piezoresponce force microscopy, PFM*) on yksi variaatio AFM:stä, ja sillä on mahdollista mitata käänteistä pietsosähköistä ilmiötä vaihtojännitteen avulla. PFM-tilassa käytetään sähköä johtavalla pinnoitteella päällystettyä neulaa, joka tuodaan kosketukseen näytteen pinnan kanssa. Näin näytteeseen voidaan luoda sähkökenttä kondensaattorin tavoin, jos myös näytteen pohjaelektrodi on yhdistetty piiriin. Neulan ja näytteen pohjan välinen vaihtojännite saa pietsosähköisen materiaalin laajenemaan ja kutistumaan, joka puolestaan aiheuttaa neulan ulokepalkin taipumisen ja lasersäteen paikan muutoksen fotodetektorissa.

PFM:llä voidaan tutkia tetragonisen PZT-ohutkalvon pitkittäis- ja leikkauskomponenttien (d_{33} ja d_{15}) mukaista pietsosähköistä aktiivisuutta mikroskoopin vertikaali- ja lateraalimoodeilla, ja niiden eroa on havainnollistettu Kuvassa 10. Kun sähkökenttä E on kohtisuorassa domeenin polarisaatiota P vastaan a)-kohdan tavoin, domeeni vääntyy leikkausjännityksen myötä. Tämä d_{15} komponentin mukainen lateraalinen liike voidaan mitata PFM:llä neulan kallistumisen kautta. Toisessa tilanteessa pystysuuntaan polarisoitunut domeeni on puolestaan sähkökentän suuntainen, jolloin pietsosähköisyys havaitaan neulan vertikaalisessa liikkeessä, kun materiaali laajenee ja kutistuu herätesignaalin vaikutuksesta (d_{33}).



Kuva 10. PFM:n a) lateraali- ja b) vertikaalimoodoja havainnollistava esitys.

Koska domeenien liike on hyvin pientä, signaalien mittaaminen vaatii järjestelmän, joka eliminoi pinnanmuodosta syntyviä häiriöitä. Lukittava vahvistin (*eng. lock-in amplifier*) mittaa neulaan tuotua AC-signaalia ja fotodetektorin saapuvaa signaalia ja määrittää pietsosähköisen liikkeen amplitudin ja vaiheen. Neulalla voidaan skannata halutun kokoinen alue ja kuvata erilaisia pietsosähköisyyteen liittyviä ilmiöitä, joista tärkeimmät ovat tässä työssä otetut amplitudi- ja vaihekuvat. Amplitudikuva kertoo kuinka voimakkaasti domeenit liikkuvat vertikaali- tai lateraalisuunnassa, ja vaihekuva paljastaa miten päin domeenit ovat polarisoituneet vertaamalla liikkeen vaihetta herätesignaaliin. Esimerkkinä voidaan käyttää tilannetta, jossa pystysuuntaan polarisoitunutta aluetta (*c*-domeenia) mitataan vertikaalimoodilla, kun signaali tuodaan neulan kautta. Jos materiaali venyy jännitesignaalin kasvaessa positiiviseksi ja kutistuu sen kasvaessa negatiiviseksi, polarisaatio osoittaa alaspäin ja liikkeen katsotaan olevan samassa vaiheessa signaalin kanssa. Jos vaihe-ero on puolestaan 180° , polarisaatio on ylöspäin. Tilanne on kuitenkin käänteinen, jos signaali tuodaan näytteeseen pohjalektrodin kautta neulan toimiessa maapotentiaalina. Koska pietsosähköinen liike ja jännitesignaali muuttuvat synkronoidusti, pinnan topografia ei näy valmiissa kuvassa, jos pinta on tarpeeksi tasainen. [4]

Tetragonisessa ferrosähköisessä ohutkalvossa esiintyy yleensä sekä pinnan suuntaisesti polarisoituneita *a*- ja *b*-domeeneita että pintaa vastaan kohtisuorasti polarisoituneita *c*-domeeneita Kuvan 7 mukaisesti. Koska amplitudi- ja vaihekuvat esittävät domeenien liikettä, joko vertikaali- tai lateraalisuunnassa, voidaan kuvista päätellä missä eri domeenit sijaitsevat. Esimerkiksi, jos mittauksessa keskitytään neulan vertikaaliseen liikkeeseen, *c*-domeenien kohdalla liike on voimakasta, mutta *a*- ja *b*-domeenien kohdalla aktiivisuutta ei havaita, koska sähkökentän indusoima liike ilmenee niissä vain pinnansuuntaisena d_{15} -kertoimen määräävänä leikkausvenymisenä. Lateraalimoodissa aktiivisuus on käänteinen, eli pietsosähköinen aktiivisuus näkyy voimakkaimmin, kun domeenien polarisaatio on pinnansuuntaisen. Tässä työssä mitattiin vain vertikaalista pietsovastetta.

Kerroin d_{33} voidaan mitata vertikaalimoodilla, kun tiedetään pietsovasteen liikkeen suuruus (Δz) ja näytteeseen tuotu jännitesignaali (V). Jännitteen ja pietsosähköisen liikkeen välillä on yhteys

$$\Delta z = d_{33} \cdot V, \quad (5)$$

jossa jännitesignaalinä käytetään vaihtojännitettä $V_{AC} \cos(\omega t + \Theta)$. Todellisuudessa luotettavien pietsosähköisten kertoimien määrittäminen PFM:llä on kuitenkin vaikeaa. [7]

Jos mitattava ohutkalvo on ferrosähköinen, voi sähköä johtavalla neulalla ”kirjoittaa” sen pinnalle. Domeenit voidaan kääntää halutulta alueelta asettamalla neulaan näytteen koersiivijännitettä suuremman DC-jännitteen. Vertikaalimoodissa mitataan domeenien

vertikaalisen liikkeen vaihetta AC-signaalin vaiheeseen, jolloin vaihekuvasa vastakkaisiin suuntiin polarisoituneiden domeenien liikkeen vaihe eroaa 180 asteella. Materiaalin ferrosähköisen käyttäytymisen takia PFM-mittauksissa on siis tärkeää huomioida, ettei neulaan tuodun vaihtojännitteen amplitudi ole liian suuri, sillä kääntyvät domeenit vääristävät vaihekuva. Joihinkin atomivoimamikroskooppeihin voidaan asentaa ohjelma, joka mahdollistaa erilaisten kuvioiden ja kirjaimien piirtämisen ohutkalvon pinnalle, sille annettujen ohjeiden mukaisesti. Esimerkiksi, tässä työssä käytetyn laitteen ohjelmistoon on mahdollista ladata ferrosähköiseen litografiaan kykenevä ohjelma. [4]

PFM:llä on myös mahdollista tehdä paikallisia mittauksia pitämällä neulaa paikallaan tietyssä kohtaa näytettä. Jos jännitettä pyyhkäistään halutulta väliltä, sitä voidaan verrata, esimerkiksi vertikaalisen pientosähköisen vasteen arvoon. Jos mittaus tehdään c -domeenin kohdalta, mitataan tensorin d_{33} mukaista liikettä, jolloin voidaan muodostaa Kuvan 2 kaltainen perhoskäyrä. Ferrosähköinen hystereesikäyrä voidaan luoda mittaamalla alueen vaihetta jännitteen funktiona, ja näin voidaan määrittää domeenien kääntämiseen vaadittava jännitteen arvo. Teräväkärkisellä neulalla saadut tulokset eivät välttämättä ole aina täysin luotettavia, ja tästä kerrotaan tarkemmin mittaustulosten analysoinnissa.

4 MITTAUSJÄRJESTELYT

4.1 Mitattava näyte

Työssä on käytetty epitaksiaalisista SrRuO_3 - ja PZT-kalvoista muodostettua kondensaattorirakennetta, joka on valmistettu pulssilaserkasvatuksella (KrF excimer laser, 248 nm) yksikiteiselle (001) SrTiO_3 -substraatille. SrRuO_3 :sta valmistetun pohjaelektrodin paksuus on noin 50 nm ja sen päällä olevan PZT-kalvon ($\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$) paksuus on noin 300 nm. Platinasta valmistettu yläelektrodi on kasvatettu sputtertoimalla ja kuvioitu litografialla (lift-off-tekniikka). Näytteen epitaksiaalinen kasvu ja faasipuhtaus on aikaisemmin varmistettu röntgendiffraktion avulla, ja ne eivät suoranaisesti kuulu tämän työn aihepiiriin.

4.2 Mittauslaitteet ja -asetukset

Mittaukset tehtiin käyttämällä Brukerin MultiMode 8-HR atomivoimamikroskooppia (Kuva 11). Mittakärkinä käytettiin Mikromaschin valmistamia neuloja (HQ:NSC18/Pt), jotka on pinnoitettu platinalla. Mittakärkien tyypillinen resonanssitaajuus on 75 kHz, ja kärjen neulan säde on noin 30 nm. Mikroskooppi on yhdistetty tietokoneeseen, jolla sen toimintaa ohjataan Brukerin NanoScope-ohjelmalla.

Taulukossa 1 on esitetty tärkeimmät asetukset, joita käytettiin topografia-, amplitudi- ja vaihekuvien ottamiseen. Erilaisia arvoja kokeiltiin parhaimman laadun saavuttamiseksi. Skannausnopeus ja näytteidenottomäärä vaikuttavat oleellisesti kuvan laatuun, sillä mitä hitaampaa nopeutta käytetään, sitä enemmän aikaa takaisinkytkennällä on reagoida pinnan muutoksiin. Ajan säästämisen kannalta näytteestä kannattaa kuitenkin ottaa ensimmäiseksi kuva suurelta alueelta hieman suuremmalla nopeudella näytteen pinnalla olevien epäpuhtauksien löytämiseksi. Tämän jälkeen skannauspinta-ala voidaan rajata pienempään ja puhtaampaan alueeseen, ja neulan nopeus voidaan laskea. Yksi tyypillinen skannaus kestää noin 15 minuuttia, kun käytetään taulukossa esitettyjä arvoja (Scan Rate ja Samples/Line).

Taulukko 1. PFM-mittauksissa käytetyt asetukset

Parametri	Arvo
Scan Angle	90°
Scan Rate	0,500 Hz
Samples/Line	512
Integral Gain	10
Proportional Gain	20
Deflection Setpoint	0,5 V (oletusasetus)
Drive Frequency	15 kHz
Drive Amplitude	3000 mV
Lock-In Phase (Vertical)	90°

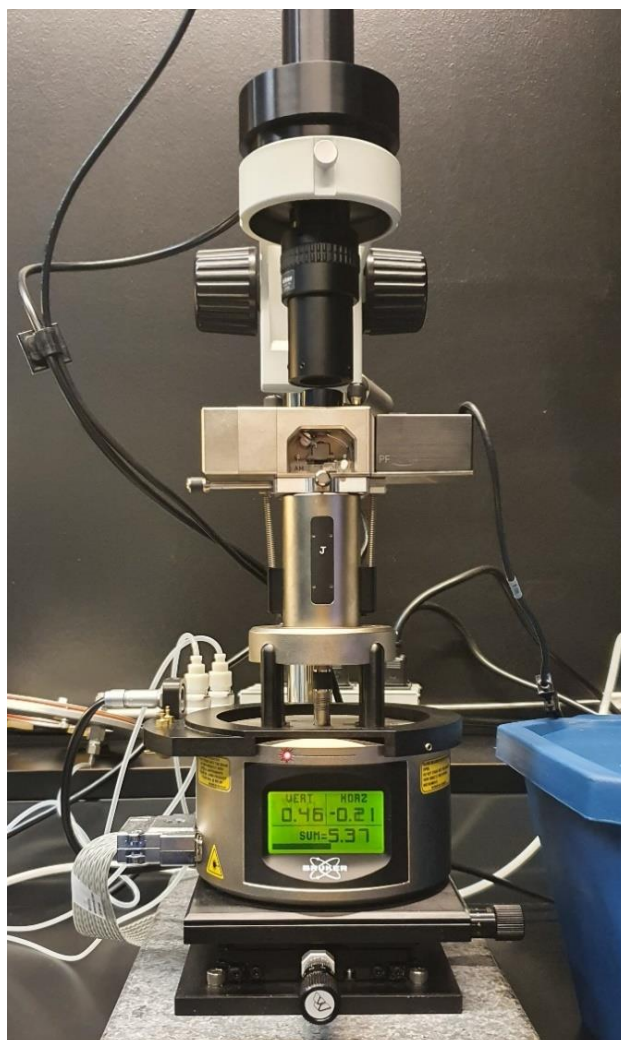
Vaihtojännitteen taajuus ja amplitudi ovat tärkeimmät parametrit PFM-mittauksien kannalta. Ensimmäisissä mittauksissa käytettiin taajuutta, joka oli lähellä neulan kontaktiresonanssia (noin 320 kHz), mutta parhaimmat tulokset saatiin matalilla taajuuksilla (10–15 kHz). Amplitudin on hyvä olla niin korkea kuin mahdollista mutta kuitenkin alle ohutkalvolle ominaisen koersiivikentän arvon, jotta ferrosähköiset domeenit eivät kääntyisi mittauksen aikana. Työssä käytettiin lukittavaa vahvistinta vertikaalimoodissa, jonka vaihe oli 90°.

Mitattava näyte oli kasvatettu [001] -kidesuuntaiselle substraatille, jolloin voidaan olettaa, että kalvon polarisaatio on suurimmaksi osaksi vertikaalinen eli *c*-domeenien suuntainen [12].

Takaisinkytkennälle annettavat säädöt (Integral Gain, Proportional Gain, Deflection Setpoint) ovat myös hyvin merkittäviä kuvan laadun kannalta. Jos kytkentä ei ole tarpeeksi herkkä muutoksille, kuvan laadusta tulee heikko ja neulan kärki kuluu nopeasti ollessaan kontaktissa näytteen kanssa. Toisaalta, jos herkkyys on liian suuri, takaisinkytkennästä tulee epävakaata ja kuvasta kohinainen. [4]

NanoScope-ohjelmalla on mahdollista valita pisteitä näytteestä otetusta kuvasta ja mitata paikallisia ominaisuuksia NanoScope-ohjelman Ramp-toiminnolla. Tässä työssä mitattiin pietso- ja ferrosähköiset hystereesikäyrät asettamalla neulaan dc-offset-jännite, joka pyyhkäistiin väliltä $-7\text{ V} - 7\text{ V}$.

Näytteestä tehtiin myös mittauksia aixACCT TF 2000 E -analysaattorilla [15], johon on lisätty materiaalin ferrosähköisyyttä mittaava moduuli. Laitteella mitattiin näytteen hystereesikäyrä ylä- ja alaelektrodien avulla, jotta sitä voitaisiin verrata PFM-mittauksilla saatuun tulokseen. $400\text{ }\mu\text{m}^2$ kokoiseen yläelektrodiin asetetun kolmioaallon amplitudi oli 6 V ja taajuus 1 kHz .



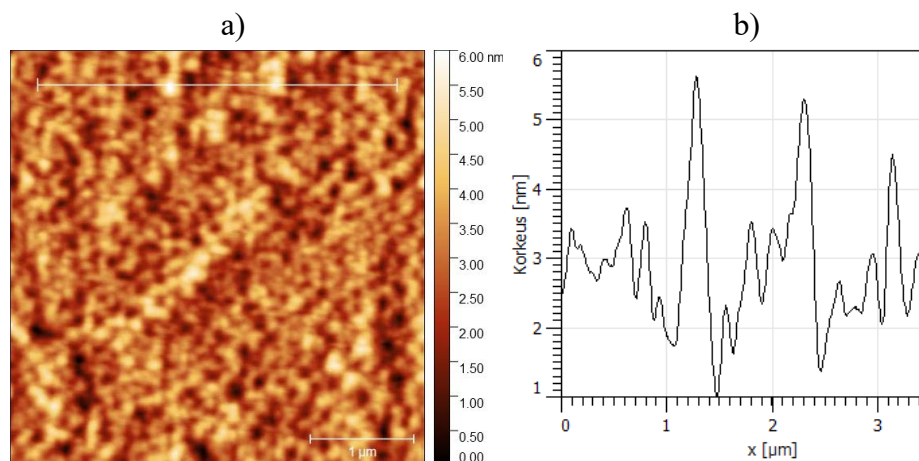
Kuva 11. Työssä käytetty atomivoimamikroskooppi.

5 MITTAUSTULOKSET JA ANALYSOINTI

Näyte skannattiin $16\ \mu\text{m}^2$ kokoiselta, neliön malliselta alueelta, ja siitä muodostettiin kuvat pinnan topografiasta sekä PFM-mittauksen vertikaalisesta amplitudista ja vaiheesta. Lisäksi mitattiin paikallinen pietso- ja ferrosähköisyys vertikaalisuunnassa. Lopuksi näytteen pintaan ”kirjoitettiin” skannaamalla näytteen pintaa neulalla, kun pohjaelektrodiin oli asetettu DC-jännite. Pinnan kuvien muokkaamiseen on käytetty SPM-datan visualisointiin ja analyysin luotua Gwyddion-ohjelmaa.

5.1 Pinnan topografia

Näytteen pinta on hyvin tasainen epitaksiaalisen valmistustavan takia ja se voidaan huomata Kuvista 12 a) ja b), joissa pinnan korkeus vaihtelee vain muutaman nanometrin välisellä alueella. Poikkileikkausprofiilista voidaan laskea pinnankarheuden keskimääräistä vaihtelua kuvaavat Ra- ja RMS-arvot, jotka b)-kohdan tapauksessa ovat $771,5\ \text{pm}$ ja $994,2\ \text{pm}$. Koko a)-kohdan topografiakuvan alueesta määritetyt arvot ovat ($R_a = (629,9 \pm 69,3)\ \text{pm}$ ja $RMS = (790,9 \pm 81,4)\ \text{pm}$). Atomivoimamikroskopiolla on mahdollista mitata korkeuseroja jopa vielä tarkemmin, mutta työssä käytetty neula on pinnoitettu platinakerroksella PFM-kuvauksen takia, joten kärki on normaalia paksumpi.



Kuva 12. Tutkitun PZT-näytteen pinta: a) näytteen pinnan topografiakuva ja b) pinnankorkeus a)-kuvan yläosassa olevan valkoisen viivan rajaamalta matkalta.

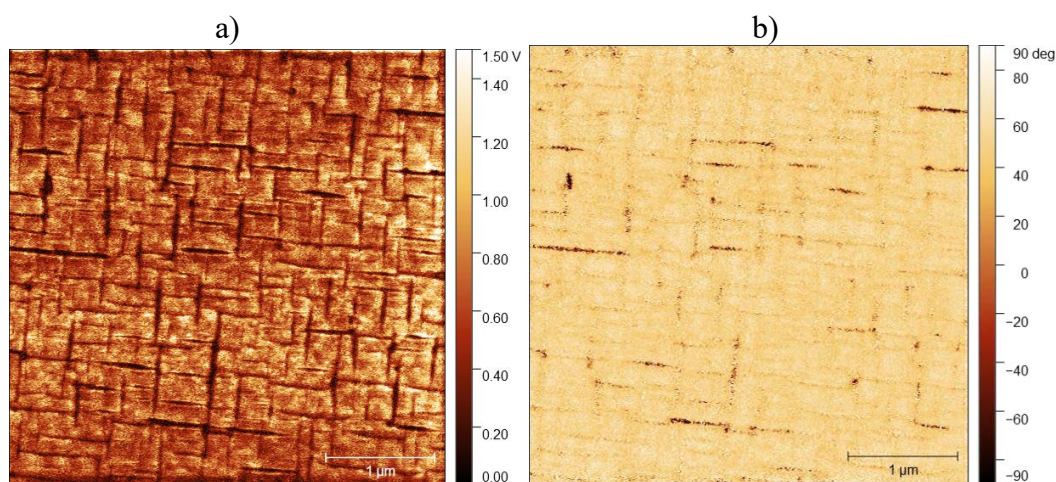
5.2 Pietso- ja ferrosähköiset mittaukset

Kuva 13 a) paljastaa PFM-mittauksista saadun näytteen vertikaalisen pietsoaktiivisuuden, eli kertoimen d_{33} arvon vaihtelun. Kirkkaiden alueiden kohdalla PZT-kalvon domeenit ovat vertikaalisessa suunnassa, ja mitä kirkkaampi alue on, sitä suurempi pietsosähköinen liike on. Osa kirkkaudesta voi johtua myös pinnan topografiasta, mutta sen vaikutus on todennäköisesti hyvin pieni pinnan tasaisuuden takia. Tummillä alueilla aktiivisuutta ei ole ainakaan vertikaalisessa suunnassa. Se voi johtua, esimerkiksi Kuvan 7 tapaisesta domeenien kallistumisesta, jossa tummat alueet voivat olla joko kalvon pinnan suunnassa olevia a - ja b -domeeneita, kahden kallistuneen vertikaalisen domeenin välisiä alueita tai domeeniseinämiä. Voidaan kuitenkin todeta, että suurin osa domeeneista on pystysuuntaisia. Volteissa ilmaistu

amplitudikuva olisi mahdollista muuntaa pikometreiksi, jos ulokepalkin taipumisherkkyys kalibroitaisiin. Silloin myös sähkökentän suuntainen pietsosähköinen kerroin d_{33} voitaisiin laskea. Tässä työssä kalibrointia ei kuitenkaan tehty.

Kuvassa 13 b) on esitetty näytteen domeenien vertikaaliliikkeen vaihe asteina ilmaistuna. Vaaleiden alueiden kohdalla pietsovasteen liike on laajentunut ja kutistunut samassa vaiheessa ajosignaalin kanssa, ja voidaan huomata, että suurin osa näytteen pinnasta on polarisoitunut samaan suuntaan. Tummemmat alueet esiintyvät samassa kohtaa, kuin amplitudikuvassa. Niiden vaihe-ero vaaleisiin alueisiin verrattuna ei ole 180 astetta, joten ne eivät selvästikään ole vastakkaiseen suuntaan polarisoituneita c -domeeneita. Todennäköisesti ne ovat siis a - ja b -domeeneita, mikä ilmeni amplitudikuvastakin.

PFM-kuvien ottaminen lateraalisessa suunnassa olisi voinut antaa enemmän tietoa tummista alueista, mikä on yksi kehityskohde tähän työhön. Kuvista pystyisi esimerkiksi näkemään ovatko tummat alueet aktiivisia a - ja b -domeenien suunnassa.



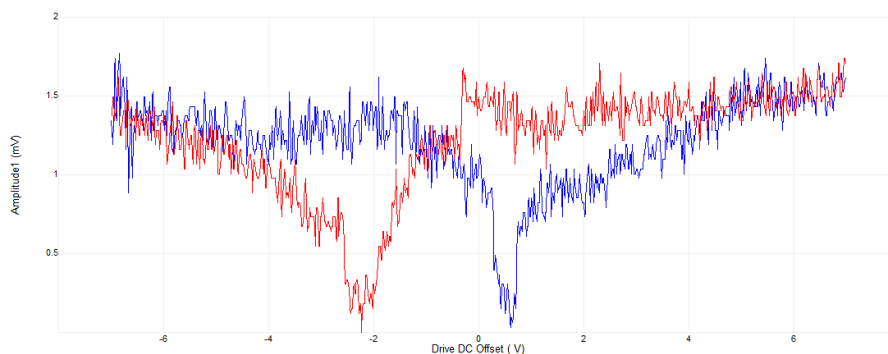
Kuva 13. PFM-mittaus näytteen a) vertikaalisesta pietsoaktiivisuudesta ja b) pietsosähköisen liikkeen vaiheesta, kun ajavan vaihtojännitteen vaihe on 90° .

Kuvat 14 ja 15 ovat Ramp-toiminnolla muodostetut kuvaajat PZT-kalvon pietso- ja ferrosähköisestä hystereesistä. Pietsosähköisestä käyrästä voidaan erottaa tunnusomainen perhosmuoto, vaikkei se ole keskittynyt jännitteen nollakohtaan, sillä polarisaation kääntymiskohta, koersiivijännite, ei ole sama akselin molemmilla puolilla. Materiaalin ferrosähköisyyden osoittava polarisaation kääntyminen voidaan huomata tapahtuvan samoissa kohdissa vaihekuvaajan 180 asteen vaihemuunnoksena. Vaiheet eivät ole asettuneet täydellisesti 90 ja -90 asteen kohdille, jota voisi odottaa lukittavaan vahvistimeen asetetun arvon perusteella. Kuvaajissa esiintyy myös huomattavan paljon kohinaa, joka voidaan selittää useilla neulan ominaisuuksiin liittyvillä tekijöillä.

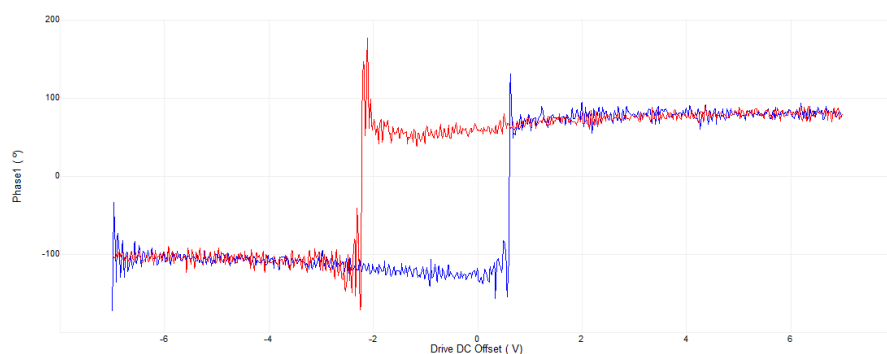
Kun PFM-mittauksessa materiaaliin luodaan sähkökenttä, käytetään hyvin ohutta johtavaa neulaa. Neulan terävyyden takia sähkökentästä muodostuu hyvin epälineaarinen, ja sen voimakkuus vaihtelee ohutkalvon eri kohdissa. Koska tarkkaa sähkökentän suuruutta on vaikea arvioida, sitä ei voi soveltaa mielekkäästi kaavaan 5, eikä PFM:llä määritetty pietsosähköinen kerroin silloin ole luotettava. Myös sähköstaattinen ilmiö, joka on parasiittinen vuorovaikutus neulan ja materiaalin sekä ulokepalkin ja materiaalin välillä, aiheuttaa häiriöitä mittaustuloksissa. [16, 17]

Myös neulan kärjen kulumisen voi vaikuttaa huomattavasti tuloksiin. Koska neula on koko ajan kosketuksessa näytteen kanssa, sen terävyys heikkenee sekä sähköä johtava platinapinnoitus kuluu. Tämän takia neula pitää vaihtaa usein. Tuloksia olisi voinut parantaa

mittausneulan kalibroinnilla myös Ramp-kuvissa. Jos aikaa ei olisi mennyt niin paljon muihin mittauksiin, näytteestä olisi voinut ottaa myös virta-jännitekuvaajia, joilla domeenien kääntymistä pystyisi myös havainnollistamaan.

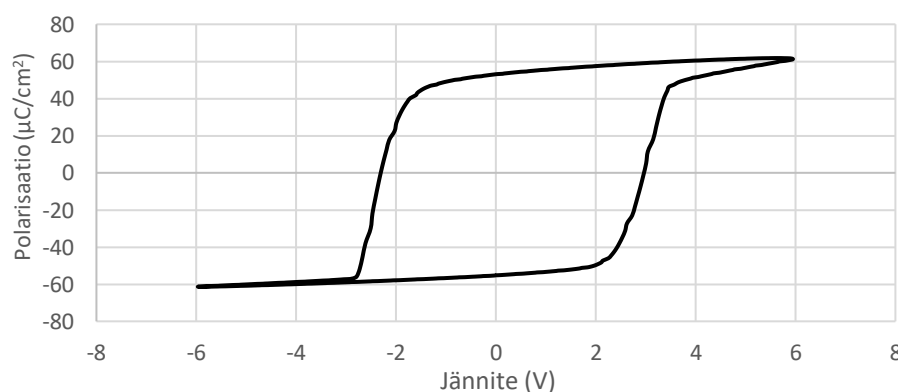


Kuva 14. PFM-mittauksista saatu pietsosähköinen hystereesikäyrä, jossa vertikaalisen pietsoaktiivisuuden amplitudi on esitetty jännitteen funktiona.



Kuva 15. PFM-mittauksista saatu ferrosähköinen hystereesikäyrä, jossa mitattavan alueen vaihe on esitetty jännitteen funktiona.

Kuvassa 16 on esitetty aixACCT-analysaattorilla mitattu hystereesikuva, jossa näytteen virrasta määritetty polarisaatio on esitetty jännitteen funktiona. Kuvan laatu on odotetusti PFM-mittausta parempi, sillä laite suunniteltu ferrosähköisyyden mittaamiseen ja polarisaatio määritetään makroskooppisen polarisaatiovirran avulla. Koersiivijännitteen arvo on vajaa 3 V, joka on suurempi kuin PFM-mittauksessa. Mittaamiseen käytettiin ohutkalvon pinnalle kasvatettuja yläelektrodeja, joiden avulla näytteeseen luotu sähkökenttä on tasaisempi.

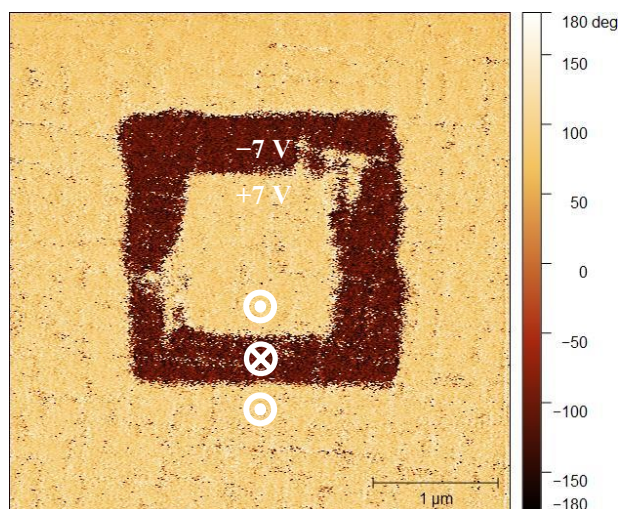


Kuva 16. Ferrosähköinen hystereesikäyrä aixACCT-analysaattorilla mitattuna.

5.3 Ferrosähköinen litografia

Ferrosähköisen ohutkalvon pinnalle ”kirjoittamista” on demonstroitu Kuvassa 17. Näytteen polarisaation suuntaa ei voida välttämättä päätellä selkeästi alkuperäisestä vaihekuvasta, mutta tuomalla pohjalektrodiin -7 voltin suuruinen dc-jännite, polarisaation suunta muuttui $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ suuruisella skannausalueella (Kuvan 17 tumma alue). Tämän jälkeen polarisaatio käännettiin takaisin alkuperäiseen suuntaan pienemmältä $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ alueelta $+7$ voltin suuruisella jännitteellä. Aikaisempaan vaihekuvaan verrattuna pitää huomata, että nyt vaiheasteikon ulottuvuus on yhteensä 360° , jolloin 180° :n vaihesiirto on mahdollista esittää selkeämmin.

Polarisaation suunta saatiin kääntymään 180 astetta, kun pohjalektrodiin tuotiin negatiivinen jännite. Koska dipoli pyrkii orientoitumaan sähkökentän suuntaisesti, voidaan päätellä, että käännetty alue on polarisoitunut alas pohjaan päin. Positiivisen jännitteen avulla polarisaatio onnistuttiin puolestaan kääntämään takaisin alkuperäiseen suuntaansa, joten ohutkalvon c -domeenien alkuperäinen suunta on pintaan päin.



Kuva 17. PFM:llä mitattu näytteen pinnan vaihekuvaaja $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ suuruiselta alueelta dc-skannauksen jälkeen. Ennen mittausta alueen keskiosa ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) on ensin skannattu dc-jännitteellä -7 V, jonka jälkeen keskimmaisina alue ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) on skannattu dc-jännitteellä $+7$ V. Kuvaan on merkitty polarisaation suunta nuolin eri alueilla ja alueiden polarisaation kääntämiseen tarvittu dc-jännitteen arvo.

6 YHTEENVETO JA POHDINTA

Tässä työssä tutkittiin, kuinka Brukerin atomivoimamikroskoopin PFM-mittaukset soveltuvat PZT-ohutkalvon pietso- ja ferrosähköisten ominaisuuksien karakterisointiin. Mikroskoopilla skannattiin näytteestä alue, josta muodostettiin kuvat pinnan topografiasta sekä pietsovasteen voimakkuudesta ja vaiheesta. PFM:n vertikaalimoodilla pystyttiin havaitsemaan, mitkä alueet olivat pietsosähköisesti aktiivisia neulan suunnassa, ja tulosten avulla voitiin päätellä ferrosähköisten domeenien suunnat. Valtaosa ohutkalvon tetragonisesta rakenteesta oli järjestäytynyt pystysuuntaan polarisoituneiksi c -domeeneiksi mutta kuvat paljastivat myös pinnansuuntaisten a - ja b -domeenien olemassaolon vähemmän aktiivisilla alueilla. Vaihekuvien avulla huomattiin, että c -domeenien polarisaatio oli yhdenmukainen.

Alueellisten mittausten lisäksi näytettä tutkittiin myös paikallisesti hystereesikuvaajien avulla. PFM:llä saatua vaiheen hystereesiä verrattiin ferrosähköisiin mittauksiin erikoistuneen analysaattorin tuloksiin, jotka osoittautuivat laadukkaammiksi. Hystereesillä pystyttiin selkeästi osoittamaan polarisaation kääntymisen ja PZT:n ferrosähköisyys. Lopuksi PFM:llä demonstroitiin, miten mittausneulalla voidaan manipuloida näytteen ferrosähköisyyttä ”kirjoittamalla” sen pinnalle. Pohjalektrodiin tuotu näytteen koersiivikenttää suurempi negatiivinen jännite sai dipolien polarisaation kääntymään 180 astetta, jolloin voitiin päätellä, että c -domeenien alkuperäinen polarisaation suunta oli näytteen pintaan päin.

Pietso- ja ferrosähköisiin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät, kuten kiderakenteen laatu, domeenien järjestäytyminen ja suunta sekä pietsosähköisten kertoimien (d_{33} , d_{31} , d_{15}) suuruus ovat kriittisen tärkeitä tietää, kun materiaaleja sovelletaan eri käyttötarkoituksiin. Pietsovastemikroskopia on hyödyllinen ja kätevä menetelmä näiden ominaisuuksien tutkimiseen materiaalien kehitysvaiheessa. Tekniikalla on kuitenkin rajoitteita, jotka vaikuttavat mittaustulosten tarkkuuteen ja luotettavuuteen. Merkittävin näistä on mittausneulan pieni koko, jolla ei voida luoda materiaaliin tasaista sähkökenttää, joka olisi ideaalisessa tilanteessa lineaarinen. Tämän ja monen muun neulasta johtuvien haasteiden vuoksi, esimerkiksi pietsosähköisen kertoimen määrittäminen PFM:llä on monimutkaista. SPM-teknologioita kehitetään kuitenkin jatkuvasti lisääntyvän tarpeen myötä.

Kuvien ja mittausten laatua olisi voinut parantaa esimerkiksi neulan kalibroinnilla. Sen avulla amplitudikuvan pietsovasteen liikkeen yksikkönä olisi voinut käyttää metrejä. Jos mittauksia olisi tehty vertikaalimoodin lisäksi myös lateraalisessa suunnassa, domeenien järjestymisestä olisi voinut saada enemmän tietoa. Lateraalimoodi olisi paljastanut amplitudi- ja vaihekuvien tummien alueiden aktiivisuuden.

7 LÄHDELUETTELO

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook ja H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. Lontoo: Academic Press Inc., 1971.
- [2] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee ja Y.-S. Kang, “Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT thin films,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2007, vol. 32, no. 3-4, s. 111–202.
- [3] W. J. Croft, *Under The Microscope: A Brief History Of Microscopy*, Hackensack, NJ: World Scientific, 2006, s. 105–114.
- [4] Bruker Corporation, *Piezoresponse Atomic Force Microscopy Using a Nanoscope V Controller*, User Guide, Santa Barbara, CA, 2008.
- [5] N. Braithwaite ja G. Weaver, *Electronic materials: inside electronic devices*, 2. toim., Lontoo: Butterworth-Heinemann, 1998, s. 168–189.
- [6] Y.-M. Chiang, D. P. Birnie ja W. D. Kingery, *Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering*, New York: Wiley, 1997, s. 38–47.
- [7] S. Magonov, *Piezoresponse Force Microscopy in Its Applications*, NT-MDT Development, Saatavilla: <https://www.ntmdt-si.com/resources/applications/piezoresponse-force-microscopy-in-its-applications>. [Haettu 1. 2. 2021].
- [8] J. Peräntie, *Electric-field-induced dielectric and caloric effects in relaxor ferroelectrics*, Oulu: University of Oulu, Faculty of Information Technology and Electrical Engineering, 2014, s. 20–21
- [9] H. Yan, F. Inam, G. Viola, H. Ning, H. Zhang, Q. Jiang, T. Zeng, Z. Gao ja M. J. Reece, “The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops,” *Journal of Advanced Dielectrics*, 2011, vol. 1, no. 1, s. 107–118.
- [10] J. F. Scott, “Ferroelectrics go bananas,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 20, no. 2.
- [11] K. H. Vergeer, *Structure and functional properties of epitaxial PbZrxTi1-xO3 films*, Enschede: University of Twente, 2017.
- [12] K. S. Lee, J. H. Choi, J. Y. Lee ja S. Baik, “Domain formation in epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ thin films,” *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 90, no. 8, s. 4095–4102.
- [13] R. G. Reifengerger, *Fundamentals Of Atomic Force Microscopy - Part I: Foundations*, Singapore: World Scientific, 2016, s. 195–223.
- [14] Wikipedia: The Free Encyclopedia, Atomic force microscope block diagram. Saatavilla: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_force_microscope_block_diagram.svg. [Haettu 1. 2. 2021]
- [15] AixACCT Systems, TF Analyzer 2000 E Measurement System Product Sheet, 2009. Saatavilla: <https://www.aixacct.com/pdfs/ThinFilm-TF2000E.pdf>. [Haettu 1. 2. 2021].
- [16] D. Seol, B. Kim ja Y. Kim, “Non-piezoelectric effects in piezoresponse force microscopy,” *Current Applied Physics*, 2017, vol. 17, no. 5, s. 661–674.
- [17] R. Steenwelle, *Characterization of piezo- and ferroelectric thin films by Scanning Probe Techniques*, Enschede: Inorganic Materials Science Faculty of Science & Technology University of Twente, 2017, s. 6–20.